

Literatur.

- (1). *K. Hoffmann*: Die Basaltgesteine des südlichen Bakony. Mitteilungen aus d. Jahrbuch d. kgl. Ung. Geol. Anstalt, Bd. III, Budapest. 1879.
- (2). *A. Sigmund*: Ein neues Vorkommen von Basaltuff in der Öststeiermark. Tschermark's min. et. petrogr. Mitteil., neue Folge, Bd. XXIII.
- (3). *St. Vitalis*: Die Basalte der Balatongegend. Resultate der wiss. Erforschung des Balatonsees. I. Bd., I. Teil, geol., petrogr., mineralog. und mineralchemischer Anhang, Wien, 1911.
- (4). *L. v. Lóczy sen*: Resultate der wiss. Erforschung d. Balatonsees. I. Bd., I. Teil, I. Sektion. Die geologischen Formationen der Balatongegend u. ihre regionale Tektonik, pag. 466, Wien, 1911.
- (5). *L. Jugovics*: Die am Fusse der O-lichen Endigung der Alpen und im Kleinen Ungarischen Alföld. (Tiefebene) im Komitate Vas auftauchenden Basalte und Basalttuffe. Jahresbericht d. Kgl. Ung. Geol. Reichanst. für 1915, erster Teil, Budapest, 1917.
- (6). *St. Ferenczi*: Geomorphologische Studien in der südlichen Bucht des Kleinen Ungarischen Alföld. Földtani Közlöny. (Geologische Mitteilungen) Bd. LIV., Budapest, 1924. (1925).
- (7). *B. Mauritz* und *H. F. Harwood*: Die Basaltgesteine der Tatika-gruppe. Math. u. Naturwsschft. Anzeiger der ung. Akad. d. Wissenschaft. Bd. LV. I. Teil pag. 75. Budapest, 1936.

*

Eingegangen am 12. November 1936.

A szegedi m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Általános és
Szervetlen Vegytani Intézete.
Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyet. nyilv. rendes tanár.

Az ólom és az ezüst normalpotentialja.

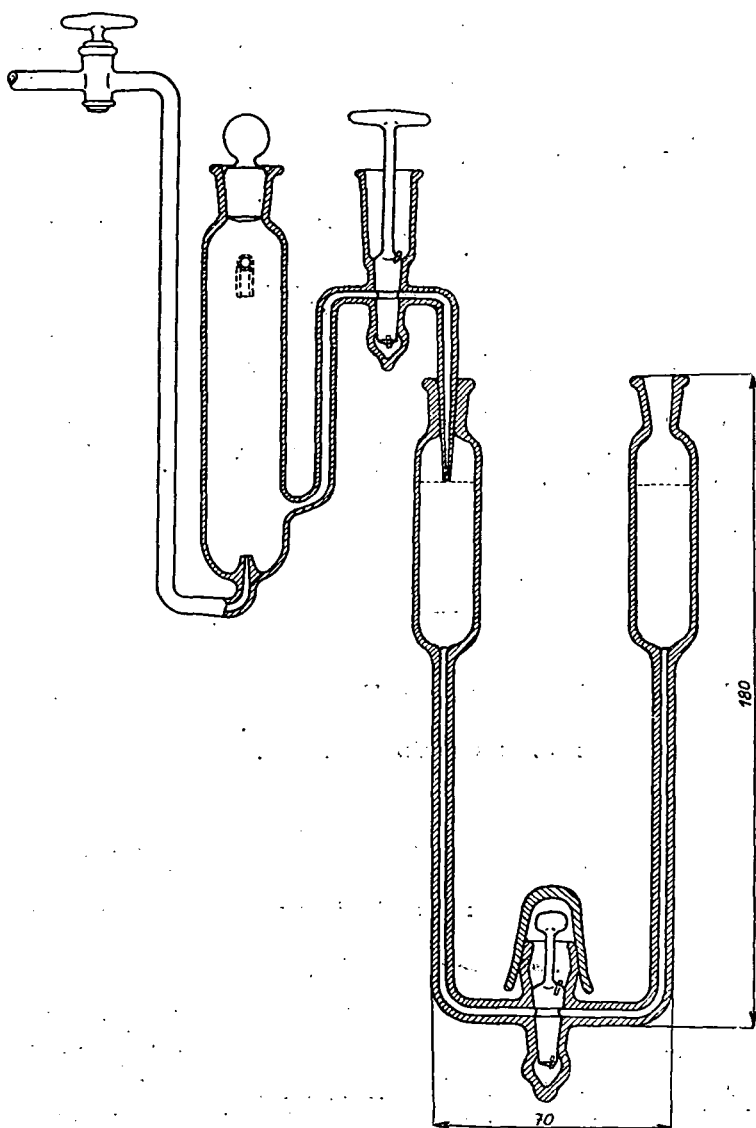
Irta: FARAGÓ KÁROLY.

1. Bevezetés.

Az Általános és Szervetlen Vegytani Intézetben végzett elektromotoros erő mérések felvetették azt a kérdést, mi módon lehetne az ólomnak és az ezüstnek a normalpotentialját pontosan meghatározni és ezzel, az itt tapasztalható bizonytalanságokat kiküszöbölni. Ennek a kérdésnek kísérleti megvilágításával foglalkozom jelen dolgozatban.

2. Kísérleti berendezés és eljárásmód.

Valamennyi E. M. E. mérést 25°C -on végeztem. Az állandó hőmérséklet biztosítására Ostwald-féle toluolos thermo-



regulatorral ellátott vízthermostatot alkalmaztam, melynek hőfok ingadozása $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. volt. A compensatio berendezés el-

lenállása 20000 Ohm. A Siemens és Halske gyártmányú tükrös galvanometer érzékenysége $0.8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Kísérleteimhez egy olyan, az Intézetben készült Weston-féle normal cadmium elemet használtam, melynek E. M. E.-je, a berlini Weston Electrical Co. által forgalomba hozottával 0.1 mV-ig megegyezett. Így a Weston elem E. M. E.-jét 1.0183 Volt-nak vettem.

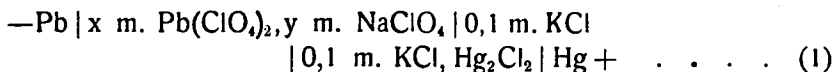
Elektrodedény gyanánt az 1. sz. rajzból látható, jénai üvegből való készüléket használtam. Ez a lényegét illetően, a Guggenheim (1) által ajánlott készülék módosított alakja. Ennek, az előző szerzők által használttal szemben az az előnye, hogy nemcsak az elektródedények, hanem az azokat összekötő üvegcsövek is a thermostatba meríthetők.

A készüléket a következő módon állítottam össze: A pontosan függőlegesre állított tartókba fogott U alakú cső egyik szárát teljesen, a vele kapcsolatos szélesebb edényt, a rajzban látható jelig, míg a másik capillaris szárát kb. a feléig a nagyobb sűrűségű oldattal töltöttem meg. Aztán capillaris tölcserrel óvatosan fölébe rétegeztem a higabb oldatot. Óvatos töltés esetén a capillarisban a különböző töménységű oldatok érintkezési helyén, éles határ-vonal észlelhető, ami a diffusios réteg kialakulásakor lassan elmosódik. Bár az érintkezési helyen $KCl + NaClO_4$ oldatok voltak, mégis a mérési idő alatt nem csapódott ki a $KClO_4$. Így semmiféle zavaróhatást nem észleltem. Az U alakú cső megtöltése után az elektródedényeket, — a közőrűleteket gondosan csapzsirozva; — behelyeztem a közőrűletekbe. Aztán az U csővön levő csapot kinyitottam és a készüléket a pontosan függőlegesre állított tartóval együtt bemerítettem a thermostatba.

Az észlelést a thermostatba helyezés után 15 perc múlva kezdtem és azt 10 percenként megismételtem. Mintegy 20 perc múlva a galvanó elem E. M. E.-je nem változott tovább. Helyesenek fogadtam el a kapott értéket, ha az E. M. E. további 30 percen keresztül sem változott. Ha a készülék összeállítása jól sikerült, úgy a lánc E. M. E.-je a beállítás után 24 óráig is állandó maradt. Ha nem sikerült jól a diffusios réteg elkészítése, úgy az elem E. M. E.-je lassan állott be és nem maradt állandó. Ez esetben a mérést félbeszakítva, a készüléket újra töltöttem.

Az E. M. E. reprodukálhatóságát, különböző összeállítású láncokkal végzett, párhuzamos mérésekkel ellenőriztem. Ezek min-

den esetben teljesen megegyező eredményt adtak. Az általam leírt és használt készülékkel 24 óráig is, 0.1 m Volton belül állandó maradt az egyszer beállt E. M. E. Példaképen az 1. sz. táblázatban megadom a



összeállítású lánc E. M. E.-jének időbeli változását.

1. sz. táblázat.

0.002052 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0.005 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V	Idő, óra	E. m. V
0	-548.1	2	-548.2
10	-548.2	4	-548.2
20	-548.2	8	-548.2
30	-548.2	12	-548.2
40	-548.2	24	-548.2

Az ezüst normalpotentialjának a meghatározására használt elektrodedény aljába egy csapos üvegcső, az oldalába pedig egy meghajlított cső van beferrasztva. Ezek szolgálták a hydrogen gáz be- és kivezetésére.

Az ólomperchlorat előállításánál (2) p. a. ólomacetátot, p. a. nátriumcarbonáttal, ólomcarbonáttá alakítottam át. A csapadékot leszűrtem és kétszer destillalt vízzel gondosan kimosam az acetatnyomoktól. Ezután az ólomcarbonáthoz addig adtam p. a. perchlorsavat, míg az legnagyobb részben oldatba ment. Ekkor az oldatot leszűrtem. A szüredékhez addig adtam csepenként perchlorsavat, míg az oldatból kivett próba methylo-rangeval rózsaszínűvé nem vált. Az oldat bepárlása után nyert ólomperchloratot kétszeri átkristályosítással tisztítottam. A kristályokat fél napig szűrőpapíron, fél napig pedig exsiccatorban, chlorcalcium fölött szárítottam. Az így kapott kristályok összetétele Roth (3) által megadott képletnek, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ megfelelő. A használt oldatot gravimetricusan ellenőriztem, és pedig az ólmot, mint PbSO_4 , a perchloratot, mint KClO_4 határoztam meg. Hasonló módon állítottam elő az ezüstperchloratot is.

Az ólomchloridot és ólomnitrátot, amelyek p. a. készítmények voltak, kétszeri átkristályosítással tisztítottam. Az alkalmazott KCl , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 és a NaClO_4 , Merck-féle

p. a., illetve purissimum készítmények voltak, amelyek tisztaságát ellenőriztem.

Az oldatok készítéséhez használt destillált vizet lugos permanganatról ismét átdestillálva tisztítottam. Az így nyert víz fajlagos vezetőképessége 25°C -on kisebb, mint $1.5 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm.

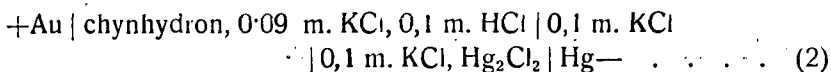
A hydrogen gázt elektrolytikusan (4) állítottam elő.

A nitrogén gázt levegőből állítottam elő. Az oxygent hevített rézzel kötöttem le, aztán NaOH és lugos permanganáton keresztülvezetve tisztítottam.

A gáz útjába, az elektrodedény elé, egy az elektrodedényben levő oldatot tartalmazó gázmosó palackot állítottam, hogy az átáramló hydrogen, illetve nitrogén gáz, az oldat víz gőztensioját felvegye.

3. A számítás menete.

A mérő elektrodul használt 0.1 n. kalomelelektrod potentialját, chynhydron elektroddal a következő összeállítású elem



segítségével határoztam meg (5). Ennek az elemnek az E. M. E.-jét az

$$E_{\text{korr.}} = E - E_s + E_d \quad (1)$$

egyenlet adja meg, ahol E a kísérletileg meghatározott E. M. E., E_s a chynhydron-elektrod sóhibája, míg E_d a diffusios potential. Ezen oldatban a chynhydron elektrod sóhibája (5), $E_s = -0.0002$ Volt. A 0.09 n. KCl + 0.01 n. HCl és a 0.1 n. KCl oldatok érintkezési felületén a diffusios potential, a Henderson-féle (6) egyenlettel számolva -0.0043 Voltnak adódott. Így az 1. sz. egyenlet alapján

$$E_{\text{korr.}} = 0.2407 - 0.0002 - 0.0043 = 0.2362 \quad (2)$$

A 0.1 n. kalomelelektrodnak 1.0 n. hydrogenion aktivitású chynhydron elektrodra vonatkoztatott potentialját E_{och} a

$$p_{\text{H}} = \frac{E_{\text{och}} - E_{\text{korr.}}}{0.05915} \quad (3)$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki. p_{H} értékét viszont Bjerrum (7)

$$-\log f_h = p_H = 0.178\sqrt[3]{c} - 0.154c - 0.003 \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

egyenlete adja meg, hol c az elektrolyt normalitását jelenti. Mivel 0.01 n. $\text{HCl} + 0.09$ n. KCl oldatnál a 4. sz. egyenlet szerint $p_H = 2.064$, így

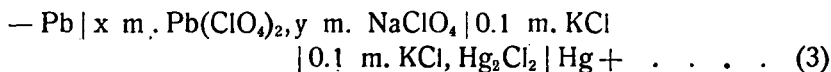
$$E_{\text{och}} = 0.05915 \cdot 2.064 + 0.2362 = 0.3627 \text{ Volt} \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

Miután valamely telítetlen chyhidronelektrod potentialja 25°C. -on 0.6990 Volttal pozitívabb, mint az ugyanolyan oldatba merülő 1 atm. nyomású hydrogen gáztérrel érintkező hydrogen-elektrodé (5), így a 0.1 n. kalomelektrodnak normal hydrogen-elektrodra vonatkoztatott potentialja:

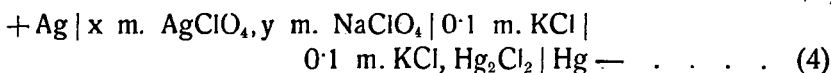
$$E_h = 0.6990 - 0.3627 = 0.3363 \text{ Volt} \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

Egyes méréseket 3.5 n. kalomelektroddal is végeztem, melynek potentialja hasonló módon meghatározva 0.2497 Volt-nak adódott. Az ellenőrző méréseim szerint mindkét kalomel-elektrod potentialja 0.05 m. Volton belül állandó maradt.

Az ólom, illetve az ezüst normálpotentialjának meghatározása céljából, mértem a következő láncok E. M. E.-jét:



illetve



ahol egy méréssorozaton belül az ólom, illetve az ezüstperchlorat concentratioja állandó, a nátriumperchloraté pedig változó volt. Ezen láncok E. M. E.-jét

$$E_{\text{kor.}} = E - E_{\text{kal.}} + E_d \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

egyenlet adja meg. A diffusios potentialt minden esetben a Henderson-féle (6) egyenlettel számoltam ki. Az ionok vándorlási sebesség adatait Kohlrauschtól (8) vettem át. Az ólom, illetve az ezüstelektrod potentialja a

$$E_o = E_{\text{Pb}} + 0.02957 \cdot \log a_{\text{Pb}} = E_{\text{Pb}} + 0.02957 \cdot \log c_{\text{Pb}} f_{\text{Pb}} \quad . \quad . \quad 8.$$

illetve

$$E_o = E_{\text{Ag}} + 0.05915 \cdot \log a_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}} + 0.05915 \cdot \log c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}} \quad . \quad . \quad 9.$$

egyenletekkel adható meg.

Mivel Fromherz (2) spektroszkopiai mérései szerint a perchlorát ion nem komplexképző, azonkívül az ólomperchlorat erős elektrolyt, megkíséréltem az ólom normalpotentialjának meghatározását az (1) sz. lánc segítségével. Megemlítem, hogy már Lewis (13) is ajánlja erre a célra az ólomperchlorátot.

Megfelelő ólomelektrodot csak többszöri próbálkozás után sikerült előállítanom. Az ólomsilikofluoridból és silikofluorsavból platinalemezre, 0·001 Amp. áramerősség mellett 15—20 perc alatt leválasztott szűrke és kristályos ólom (14) a platínához jól tapadt. Ennek dacára az elektrodot nem volt használható, mivel potentialja 2—3 nap múlva, amint azt a 2. sz. táblázat adataiból láthatjuk, szabálytalanul ingadozott.

2. sz. táblázat.

0·001026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Két nap múlva, ugyanazon összeállításban, azonos elektroddal mérve.	E. m. V.
0	— 565·9		— 571·0
10	— 565·8		— 572·4
20	— 565·9		— 569·8
30	— 565·9		— 564·3
40	— 565·9		— 567·1

Ennek okát biztosan nem tudtam megállapítani. Valószínűleg oxydatio okozta az elektrodpotential ingadozását.

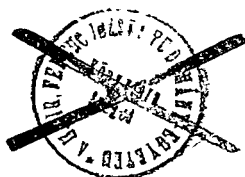
Próbálkoztam színóloból készült elektroddal is, de a mérések a 3. sz. táblázat adatai szerint nem sikerültek.

3. sz. táblázat.

0·001026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 563·7	30	— 567·1
10	— 565·2	40	— 566·3
20	— 564·8	50	— 565·4

Classen szerint (15) előállítva, szép szürkésfehér kristályos elektrodot kaptam, azonban a 4. sz. táblázat adatai szerint a potential nehezen állott be.

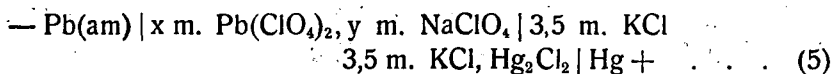
Többen ajánlják az ólomamalgam elektrodot is, (11, 16). Készítéskor színólobmal tölítettem a p. a. higanyt. Ebbe behelyezve az ólomelektrodot, az szép egyenletes amalgamréteggel vonódott be. Ezzel az elektroddal az 5. sz. táblázatban fel-



4. sz. táblázat.

0·001026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 566·0	50	— 565·5
10	— 565·0	60	— 565·6
20	— 565·4	70	— 565·9
30	— 565·3	80	— 565·9
40	— 565·7	90	— 565·9

tiüntetett két parallel mérés adatai szerint, pontosan és reprodukálható módon tudtam mérni. A lánc összeállítása:



5. sz. táblázat.

0·01026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 437·9	0	— 438·4
10	— 438·7	10	— 438·9
20	— 438·8	20	— 438·8
30	— 438·8	30	— 438·8
40	— 438·8	40	— 438·8

Azonban a színólom és a telített ólomamalgam normalpotentialja között különbség áll fenn. Richards (17) szerint, ha az amalgam egész híg higanyra nézve, tehát ólomra nézve telített, akkor az E_0 közötti különbségek nulla felé közelednek. Ezért így az ólom normalpotentialjának pontos meghatározása kissé körülményes lett volna. Az ólom normalpotentialjának meghatározása érdekében u. i. különböző töménységű amalgammal kell méréseket végezni és a kapott E_0 értékeket az ólomtartalommal szemben felvinni és grafikusan extrapolálni.

Egy méréssorozathoz, 0·01026 m. ólomperchlorat oldatban telített ólomamalgam elektroddal $E_0 = 0·1268$ Voltnak adódott. Az adatokat a 10. sz. táblázatban közlöm.

Lewis (9) szerint előállított elektrodot találtam a legmegfelelőbbnek. Egy üvegcsőbe beforrasztottam egy platinalapot, úgy, hogy az üvegből kb. 3 cm. kiállt és a szélessége kb. 3 mm. volt. A bevonás előtt az áramot ellentétesen kapcsoltam 0·05 Amp. mellett, 10—15 percig, hogy az elektrod felületét megtisztítsam. Aztán ólomperchlorat oldatból 0·002 Amp. áram-

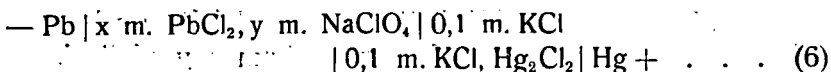
erősség mellett 20—30 percig tartott a lecsapás. A lecsapott ólom szürkésfehér kristályokból állott. A potential, amint azt az 1. sz. táblázat adatai mutatják, gyorsan beállott és jól reprodukálható volt. Az ily módon elkészített elektroddal végeztem a méréseimet oly módon, hogy úgy az ólomperchlorát, mint a nátriumperchlorát koncentrációját a fentebb említett módon változtattam.

Miután a 8. sz. egyenletben szereplő a_{Pb} értékeket nem ismerjük, s azoknak a Debye-Hückel-féle 11. sz. egyenlet alapján való kiszámítása, a használt ionerősség mellett nem vezet egészen megbízható értékekhez, azért a következő módon jártam el. A 8. sz. egyenletbe a_{Pb} helyett c_{Pb} -t téve, kiszámítottam E_0 értékeit. Az így kapott E_0 értékek azonban változnak az ionerősséggel. Ha E_0 értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvesszük $\mu = 0$ ionerősségre extrapoláljuk, megkapjuk E_0 valódi értékét.

A mérési eredményeket a 6. és 7. sz. táblázatokban állítottam össze: Az első oszlopban a nátriumperchlorát molaris koncentrációja, a másodikban a mért E , M. E. milli Voltokban, a harmadikban a Henderson-féle (6) egyenlet alapján számított diffusios potential E_d , a negyedikben az E_d -vel korrigált E. M. E., $E_{kor.}$, az ötödikben az ólomionnak $E_{kor.}$ alapján számított aktivitása $a_{Pb^{++}}$, a hatodikban az ebből számított, míg a hetedikben a Debye-Hückel egyenlet alapján számított aktivitási tényező f_{Pb} , a nyolcadikban ionerősség négyzetgyöke $\sqrt{\mu}$, a kilencedikben az $E_{kor.}$ alapján számított normalpotential, E_0 található.

A 6. és 7. sz. táblázatokban megadott E_0 értékeket $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive és grafikusán extrapolálva, az ólom normalpotentialjául; $E_0 = 0,1274$ Voltot kaptam, ami a Fromherz (2) által megadott értékkel teljesen megegyezik.

Miután az ólom normalpotentialját pontosan ismertem, megkíséréltem a



összetételű lánc segítségével is az ólom normalpotentialjának a meghatározását. Az elgondolás az, hogy igen híg oldatokban és nem komplexképző anion jelenlétében az ólomchlorid, mint

6. sz. táblázat.

0·001026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$				$E_{\text{kal.}} = + 336\cdot3 \text{ m. V.}$			
NaClO_4	E. m. V.	Ed	$E_{\text{korr.}}$	a_{Pb}	f_{Pb}	f_{Pb} Debye-Hückel	E_0
0·1	—565·9	+4·4	—561·5	0·000493	0·4807	0·4823	0·321 0·1368
0·05	—564·0	+5·7	—558·3	0·000631	0·6149	0·5942	0·230 0·1336
0·01	—562·8	+7·6	—555·2	0·000803	0·7831	0·7761	0·114 0·1305
0·005	—562·4	+7·9	—554·5	0·000851	0·8295	0·8212	0·089 0·1298

7. sz. táblázat.

0·002052 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$				$E_{\text{kal.}} = + 336\cdot3 \text{ m. V.}$			
0·1	—555·0	+2·0	—553·0	0·000955	0·4654	0·4770	0·325 0·1372
0·05	—553·6	+2·2	—551·3	0·000109	0·5320	0·5853	0·237 0·1355
0·01	—548·0	+0·9	—547·1	0·000124	0·7376	0·7544	0·126 0·1313
0·005	—548·2	+1·9	—546·3	0·000161	0·7852	0·7920	0·105 0·1305

8. sz. táblázat.

0·001 m. PbCl_2				$E_{\text{kal.}} = + 336\cdot3 \text{ m. V.}$			
0·1	—565·4	+5·2	—560·2	0·000544	0·5445	0·4823	0·321 0·1352
0·05	—564·6	+6·8	—557·8	0·000656	0·6562	0·5945	0·230 0·1328
0·01	—555·9	+0·7	—555·2	0·000803	0·8031	0·7767	0·114 0·1302
0·005	—554·6	+0·1	—554·5	0·000849	0·8491	0·8221	0·089 0·1295

9. sz. táblázat.

0·001 m. PbCl_2				$E_{\text{kal.}} = + 336\cdot3 \text{ m. V.}$			
0·1	—589·8	0	—589·8	0·0000544	0·0544	0·4823	0·321 0·1648
0·05	—583·1	0	—583·1	0·0000918	0·0918	0·5945	0·230 0·1581
0·01	—573·3	—0·1	—573·4	0·0002371	0·2371	0·7767	0·114 0·1484
0·005	—567·6	+0·1	—567·5	0·0003090	0·3090	0·8221	0·089 0·1425

10. sz. táblázat.

0·01026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$				$E_{\text{kal.}} = + 249\cdot7 \text{ m. V.}$			
0·1	—438·8	—1·3	—440·1	0·007413	0·7177	0·4314	0·361 0·1316
0·05	—438·7	—0·3	—439·0	0·008065	0·7808	0·5181	0·284 0·1305
0·01	—437·2	—0·7	—437·9	0·008790	0·8510	0·6266	0·202 0·1294
0·005	—436·4	—0·8	—437·2	0·009281	0·9048	0·6442	0·189 0·1287

erős elektrolyt fog viselkedni. A mérési eredményeket a 8. sz. táblázatban állítottam össze. E_0 értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive és az extrapolálást elvégezve E_0 , mint az ólomperchlorát-nál 0·1274 Volt-nak adódott.

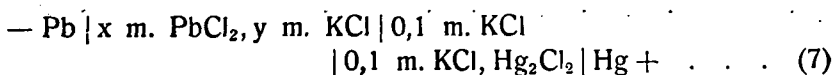
11. sz. táblázat.

Só m.	E. m. V.	E_d	PbCl ₂ telített $E_{korr.}$	$a_{Pb^{++}}$	$E_{kal.} + 249.7 \text{ m. V.}$ f_{Cl^-}
0.1	-452.4	-1.6	-453.0	0.00278	2.899
0.25	-470.0	-0.3	-470.3	0.0007407	2.303
0.5	-486.5	-0.2	-486.7	0.000195	2.189
1.0	-503.8	+0.2	-503.6	0.0000537	2.071
2.0	-532.1	+0.1	-532.0	0.00000586	3.156
3.0	-549.1	0.	-549.1	0.00000153	4.112
4.0	-567.1	0.	-567.1	0.000000369	6.283

12. sz. táblázat.

			PbCl ₂ telített	$E_{kal.} + 249.7 \text{ m. V.}$	
0.1	— 446.9	— 0.2	— 447.1	0.004295	2.337
0.5	— 482.0	— 1.0	— 483.0	0.0002624	1.887
1.0	— 498.8	+ 1.9	— 496.9	0.0000889	1.621
2.0	— 515.1	+ 3.1	— 512.0	0.00002742	1.460
3.0	— 525.3	+ 4.0	— 521.3	0.00001327	1.398
4.0	— 532.8	+ 4.5	— 528.3	0.000007709	1.376
5.0	— 540.3	+ 5.3	— 535.0	0.00000457	1.413

Összehasonlítás céljából a következő lánc



E. M. E.-t is mértem. Az ólomchlorid concentratio megegyezik az előbbi láncéval, csak neutralis só gyanánt KCl-t használok. Amint az a 9. sz. táblázat adataiból látható, E_0 -ra nagyon magas értékeket kapok. Ez a kísérleti tény amellet szól, hogy már egész híg alkálihaloid oldatokban is erősen komplexképző az ólomhaloid.

Töményebb KCl és NaCl oldatokban is végeztem méréseket. Hogy az oldat ólomchloridra nézve telített legyen, az elektrod folyadékot nitrogén gázzal kevertem. A számítás menete a következő. Az ólomchlorid oldékonysága tiszta vízben 25° C-on 0.0388 m/lit.

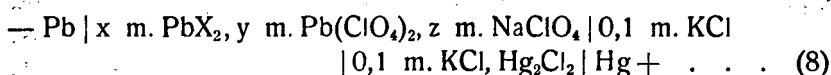
$$L = a_{Pb} \cdot a_{Cl}^2 = 0.0388 \cdot 0.0766^2 = 0.0002336 \quad 13.$$

$$L/a_{Pb} = f_{Cl}^2 \cdot c_{Cl}^2; L/a_{Pb} \cdot c_{Cl}^2 = f_{Cl}^2; f_{Cl} = \sqrt{L/a_{Pb} \cdot c_{Cl}^2} \quad 14.$$

Ez a meggondolás csak akkor helyes, ha az ólomchlorid erős elektrolyt, ha komplexeket nem képez, ha a chloridconcentraciot a közegső szabja meg. Ezek a föltételek azonban nem tel-

jesülnek. Ezenkívül L nem ismeretes, hanem csak az ionerősséggel változó L_c . Mivel a sóoldatokban különféleképen dissotált komplexek vannak, amelyek koncentrációját nem ismerjük, így az aktivitási tényezőre nézve helytelen értékeket kaptam. Azonban, hogy a kapott E. M. E. értékek helyesek, azt az is bizonyítja, hogy Lewis (9) mérési adataitól a 0.1 n. KCl, illetőleg NaCl oldatokban (10. illetőleg 11. táblázat) csak 0.1 m. Volt eltérés mutatkozik.

Méréseim további feladata az ólomhaloidok dissotiatios egyensúlyának felderítése volt. E célból

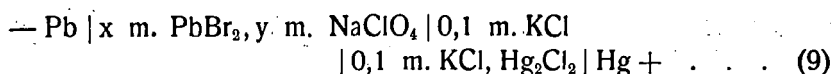


lánc E. M. E.-t mértem. Az összólomconcentrációt úgy választottam, hogy azonos legyen egy már mért, 2. sz. táblázat koncentrációjával. Az E. M. E. közötti különbségből az ólomchlorid dissotiatios egyensúlyi állandóit akartam kiszámítani. Amíg azonban a PbCl^- ion képződése az absorptios görbénél jelentős változást okozott (2), addig az elektrometriás méréseknél a PbCl^- ion képződése folytán bekövetkező Pb^{++} ion koncentráció változás oly csekély, hogy az, amint azt a 13. sz. táblázat is mutatja, az E. M. E.-t mérhető módon nem változtatja meg.

13. sz. táblázat.

$\text{Pb(ClO}_4)_2$	E. m. V.	$\text{Pb(ClO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$	E. m. V.
0.001026 m.	— 565.9	0.001026 m.	— 566.2

Ezután mértem a



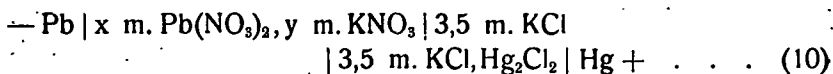
lánc E. M. E.-jét. Azonban a 14. sz. táblázat adatai szerint nem volt állandó a lánc E. M. E.-je.

14. sz. táblázat.

0.001 m. PbBr_2		0.05 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 553.7	40	— 555.1
10	— 553.9	50	— 555.5
20	— 554.1	90	— 556.1
30	— 554.7	70	— 557.6

Mivel a méréseket ezirányban nem folytattam, ezért a zavaró hatások okait sem deríthettem fel.

Ezenkívül mértem a



lanc-E.-M. E.-jét. Azonban a különböző módon előállított ólom-elektroddal, a mérések nem sikerültek. Az elektrolytikusan leválasztott ólom, a nitrát oldatba téve rövid időn belül levált az elektródról. A bot alakú színlómelektrod pedig nem adott állandó potentialt. A nitrátoldatok zavaró hatását Kiss és Ur-mánczy (5), ezenkívül Cupr (18) is észlelték. Az oka a valószínű nitratképződés lesz. Ezért a méréseket telített ólomamal-gam elektróddal folytattam. Az adatokat a 15. és 16. sz. táblá-zatokban közlöm.

5. Az ezüst normalpotentialja.

Az Általános és Szervetlen Vegytani Intézetben végzett elektrometriás mérések (19) azt mutatták, hogy némely ezüst-elektrod potentialja nem volt pontosan definiálható és reprodukálható. A zavaró körülmények felderítése és egy állandó po-tentialú ezüstelektrod készítése volt jelen dolgozatom további feladata.

Chlorozott ezüstelektrodot nem használhattam, mivel a méréseimet ezüstperchlorát oldatokban végeztem. Kipróbáltam a Markovits (19) által használt, káliumezüstcyanidból elektroly-tikusan lecsapott elektrodot. Bár szép egyenletes, apró kris-tályú, hófehér elektrodot kaptam, destillált vízben áztatva, majd híg ezüstnitrát oldatban rövidre zárva tartottam el, mégis az egyes elektrodoknak a (4.) sz. láncsal mért potentialja között, a 17. sz. táblázat adatai szerint nagy eltérés mutatkozott.

15. sz. táblázat.

				0.1 m. Pb(NO ₃) ₂	E _{Kal.} = +249.7 m. V.
0.1	— 448.8	— 0.1	— 448.9	0.003733	0.3733
0.5	— 458.3	— 0.6	— 458.9	0.00171	0.171
1.0	— 467.2	— 0.6	— 467.8	0.000857	0.0857
2.0	— 478.7	— 0.7	— 479.4	0.0003468	0.03468
3.0	— 486.3	— 0.6	— 486.9	0.0002345	0.02345

16. sz. táblázat.

0·01 m. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$				$E_{\text{kal.}} = +249\cdot7 \text{ m. V.}$	
0·1	— 445·9	— 0·2	— 446·1	0·004634	0·4634
0·5	— 457·1	+ 0·8	— 456·3	0·002099	0·2099
1·0	— 462·9	+ 1·5	— 461·3	0·00141	0·141
2·0	— 470·2	+ 2·5	— 467·7	0·000863	0·0863
3·0	— 473·4	+ 3·2	— 470·2	0·0007095	0·07096
4·0	— 477·1	+ 3·8	— 473·3	0·000556	0·0556
5·0	— 480·6	+ 4·3	— 476·3	0·0004425	0·04425
6·0	— 489·1	+ 4·7	— 484·3	0·0002366	0·02366

17. sz. táblázat.

0·0009975 m. AgClO_4	0·005 m. NaClO_4
Elektrodok	E. m. V.
1. sz.	+ 264·4
2. sz.	+ 260·6
3. sz.	+ 262·3

Ennek az oka Lewis (13) szerint az, hogy a leválasztott kristályos fém, feszült állapotban van az elektrodon. Így az elektrodok, bár a leválasztás egyszerre történik, kristálynagyság szerint, más és más potentialt adnak.

Fémezüstből készült elektrodot sem adott a 18. sz. táblázat adatai szerint jól és pontosan definiált potentialt.

18. sz. táblázat.

0·014243 m. AgClO_4	0·1 m. NaClO_4
Idő, perc	E. m. V.
0	+ 347·0
10	+ 347·6
20	+ 346·1
30	+ 345·3
40	+ 348·1

Jó és használható elektrodot a következőképen állítottam elő: 2—3 mm. széles ezüstcsíkot piceinnel, illetve paraffinnal megfelelő átmérőjű üvegcsőbe erősítettem, olymódon, hogy az üvegcső felső, az elektrodedényből kiálló végét piceinnel elzárva, az üvegcsőbe paraffint öntöttem. Az üvegcső alsó részén, mintegy 3 cm.-nyi ezüstlemez állott ki. Az elektrodot felületét lecsiszoltam, majd ellentétesen kapcsolva folytattam a tisztítást. Aztán pergament papirba burkoltam az elektrodot és úgy he-

lyeztem be az oldatba, hogy felül a pergamentpapír kiérjen belőle. Alól a pergamentpapírt bekötöttem, úgy, hogy az oldat nem tudott, csak az oldalán átdiffundálni. Elektrolysaló oldatúl kb. 0·5 m. ezüstnitrátot használtam, 0·01 Amp. áramerősség mellett kb. 3 óra hosszat választottam le az elektródra az ezüstöt. A pergamentpapír megakadályozta, hogy szennyezés is csapódjon rá az elektródra. Az elektródot gondosan kimostam a hozzátapadó ezüstnitrattól és kétszer destillált vízben, sötétben tartottam el. Ennek ellenére idővel megbarnult, amikor is újra készítettem. Mérés előtt pár óra hosszat a mérendő oldatba helyeztem az elektródot. A mérés előtt 10 percig és a mérés alatt hydrogengázt veztettem az oldaton keresztül. A hydrogengáz átvezetése nagyon fontos, mert csak így, oxygenmentes oldatban tudtam jó és reprodukálható eredményeket kapni. A mérési eredményeket a 19., 20. és 21. sz. táblázatokban tüntetem fel. A számolás és extrapolálás elvégzése után, mind a három méréssorozatból $E_0 = 0\cdot7995$ Voltot kaptam. Ez az érték teljesen megegyezik a Lewis (13) által megadott értékkel.

A kapott érték ellenőrzése végett, E_0 -értékeit a 9. sz. egyenlet segítségével a Debye-Hückel-féle egyenletből nyert f_{Ag} -értékeivel is kiszámítottam. Az így kapott E_0 értéket $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive, majd grafikusan $\mu = 0$ ionerősségre extrapolálva $E_0 = 0\cdot7995$ Volt értéket kaptam. Ez teljesen megegyezik a fenti értékkel.

19. sz. táblázat.

0·014243 m. $AgClO_4$ $E_{kal.} = +336\cdot3$ m. V.

$NaClO_4$	E. m. V.	E_d	$E_{korr.}$	$\sqrt{\mu}$	E_0
0·1	+356·0	+2·0	+358·0	0·358	0·8035
0·05	+353·9	+3·3	+357·2	0·280	0·8027
0·01	+355·1	+1·2	+356·3	0·159	0·8018
0·005	+352·9	+3·0	+355·9	0·183	0·8014

20. sz. táblázat.

0·001424·3 m. $AgClO_4$ $E_{kal.} = +336\cdot3$ m. V.

	E. m. V.	E_d	$E_{korr.}$	$\sqrt{\mu}$	E_0
0·1	+293·8	+4·1	+297·9	0·317	0·8025
0·05	+294·5	+2·6	+297·1	0·229	0·8017
0·01	+294·5	+1·4	+295·9	0·113	0·8005
0·005	+294·9	+0·7	+295·6	0·088	0·8002

21. sz. táblázat.

0.00071215 m. AgClO_4 , $E_{\text{kal.}} = +336.3$ m. V.

0.1	+275.6	+4.2	+279.8	0.318	0.8023
0.05	+276.3	+2.7	+279.0	0.226	0.8015
0.01	+277.1	+0.9	+278.0	0.107	0.8005
0.005	+275.3	+2.6	+277.9	0.080	0.8004

Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, aki állandó szíves útbaigazításaival és tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Zusammenfassung.

Es wurde ein neues Elektrodengefäß, ihr Zeichnung, Beschreibung und Handhabung angegeben.

Es wurde das Normalpotential der Bleielektrode in Bleiperchlorsäurelösungen gemessen und $E_0 = 0.1274$ Volt gefunden. Dies stimmt mit dem von Fromherz ausgerechneten Werte überein.

Mit Hilfe des gemessenen Normalpotentials wurden die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten der Bleiionen berechnet.

Es wurde ein Standard Silberelektrode angegeben.

Mit dieser Elektrode wurde das Silbernormalpotential in Silberperchlorsäurelösungen gemessen und $E_0 = 0.7995$ Volt erhalten. Dies stimmt mit dem von Lewis angegebenen Werte vollkommen überein.

Irodalom. (Literatur.)

1. F. A. Guggenheim: Journ. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 1315.
2. H. Fromherz: Z. phys. Chem. 153, (1931), 376.
3. R. Roth: Zur Kenntnis der Perchlorate, Dissert. München (1910).
4. M. Vezes és J. Labatut: Z. anorg. u. allgem. Chem. 32, (1902), 464.
5. Kiss Á. és Urmánczy A.: Z. phys. Chem. (A). 169, (1931), 31.
6. P. Henderson: Z. phys. Chem. 59, (1907), 118.
7. N. Bjerrum és A. Unmack: Vidensk. Selsk. Math. Fys. Medd. 9. (1929). 1.
8. F. Kohlrausch: Lehrbuch der Praktischen Physik, (1930), 845.
9. G. N. Lewis és T. B. Brighton: Journ. Am. Chem. Soc. 39, (1917), 1906.

10. R. H. Gerke: Journ. Am. Chem. Soc. 44, (1922), 1684.
11. W. R. Carmody: Journ. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 2905.
12. G. Scatchard és R. E. Tefft: Journ. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 2272.
13. G. N. Lewis és M. Randall: Thermodynamik, J. Springer, Wien, (1927), 391.
14. C. Krahmer: Z. Elektrochem. 26, (1926), 97.
15. A. Classen: Qualytätive Analyse durch Elektroanalyse, J. Springer, Berlin. (1927), 223.
16. F. H. Getman: Journ. Am. Chem. Soc. 40, (1918), 613.
17. Th. W. Richards és R. Garrod: Z. phys. Chem. 72, (1910), 174.
18. V. Cupr: Z. anorg. u. allgem. Chem. 198, (1931) 310.
19. Markovits J.: Bölcsészetdoktori értekezés, Szeged, 1936.

M. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegytani Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

Hőmérséklet hatása cobalto- és nickelsók absorptios szinképére.

Írta: GYULAI LÁSZLÓ.

1. Bevezetés.

Az általános és szervetlen vegytani intézetben végzett vizsgálatok szerint a cobalto- és nickelsók absorptios szinképe különféle neutralis sót, továbbá anorganicus savat, illetőleg bázist tartalmazó közegben jellemző módon változik meg. Kiss és Gerendás (1, 2) a fellépő változásokat részben a közeg által okozott Stark-hatásra vezetik vissza, részben iondeformatioval és dehydratioval, illetőleg a dehydratatiót követő complexképződéssel magyarázzák. Egyuttal rámutatnak arra, hogy a fenti hatások rendszerint egyszerre lépnek fel.

Így kíváncsúnak látszik, hogy a közeg összetételén kívül annak hőmérsékletét is lehetőleg tág határok között változtassuk. Várható ugyanis, hogy ezek a vizsgálatok a chromophor szerkezete és fényelnyelő képessége közti összefüggést más oldalról világítják meg. Dolgozatom ilyen irányú kiegészítése óhajt lenni a fenti szerzők kutatásainak.